

10/50/457

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003)

PCT

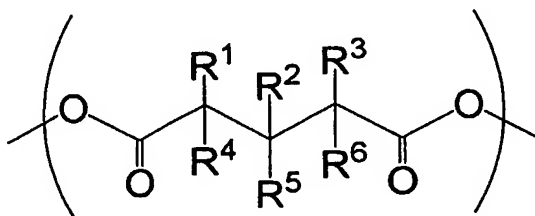
(10) 国際公開番号  
WO 03/064497 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 63/16, 18/42 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 村山 俊一 (MURAYAMA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒510-8502 三重県 四日市市 大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社 四日市研究所内 Mie (JP). 中野 芳夫 (NAKANO, Yoshio) [JP/JP]; 〒510-8502 三重県 四日市市 大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社 四日市研究所内 Mie (JP). 村田 繁 (MURATA, Shigeru) [JP/JP]; 〒510-8502 三重県 四日市市 大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社 四日市研究所内 Mie (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00874
- (22) 国際出願日: 2003 年 1 月 30 日 (30.01.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-21107 2002 年 1 月 30 日 (30.01.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 協和油化株式会社 (KYOWA YUKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,

[続葉有]

(54) Title: POLYESTER

(54) 発明の名称: ポリエステル

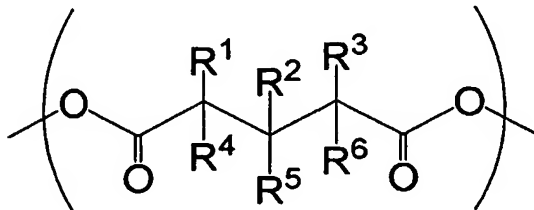


(I)

(57) Abstract: A polyester and polyurethane with excellent hydrolytic resistance which have in the molecule a structural unit represented by the general formula (I): (I) wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, and R<sup>6</sup> are the same or different and each represents hydrogen or lower alkyl, provided that at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, and R<sup>6</sup> is lower alkyl.

(57) 要約:

本発明により、分子内に一般式 (I)



(I)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一または異なって水素原子または低級アルキルを表すが、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>のうち少なくとも1つは低級アルキルである) で表される構造単位を有し、耐加水分解性に優れるポリエステルおよびポリウレタンが提供される。



WO 03/064497 A1



TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## ポリエステル

## 技 術 分 野

本発明は、各種の成形材料、生分解性材料、塗料、接着剤、ポリウレタン、ポリエステルエラストマー、重合性オリゴマー等の原料、エポキシ樹脂の硬化剤等の用途に有用であるポリエステルおよび各種の成形材料、生分解性材料、塗料、接着剤、人工皮革等の用途に有用であるポリウレタンに関する。

## 背 景 技 術

ポリエステルは、各種の成形材料、生分解性材料、塗料、接着剤、ポリウレタン、ポリエステルエラストマー、重合性オリゴマー等の原料、エポキシ樹脂の硬化剤等の用途に有用である。しかし、従来知られている、アジピン酸等を原料としたポリエステルは、加水分解しやすく、耐加水分解性に優れたポリエステルが望まれている。

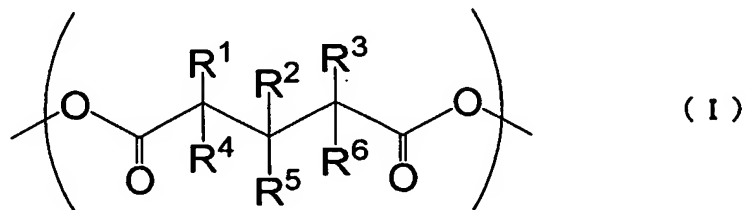
また、各種の成形材料、生分解性材料、塗料、接着剤、人工皮革等に有用であるポリエステルポリオールを原料としたポリウレタンも同様に加水分解しやすく、耐加水分解性に優れたポリウレタンが望まれている。

## 発 明 の 開 示

本発明の目的は、耐加水分解性に優れるポリエステルおよびポリウレタンを提供することにある。

本発明は、以下の〔１〕～〔１１〕を提供する。

〔１〕 分子内に一般式（Ｉ）



（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は、同一または異なって水素原子または低級アルキルを表すが、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ のうち少なくとも１つは低級アルキルである）で表される構造単位を有するポリエステル。

〔２〕  $\text{R}^1$ および $\text{R}^3$ が同一または異なって低級アルキルであり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 、

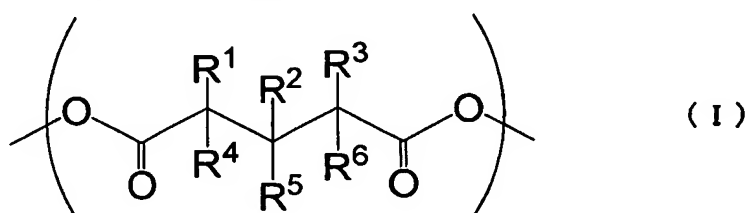
R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>が水素原子である〔1〕記載のポリエステル。

〔3〕 R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>がともにエチルであり、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>が水素原子である〔1〕記載のポリエステル。

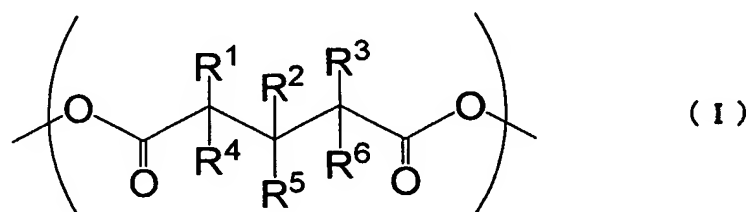
〔4〕 数平均分子量が300～1,000,000の範囲である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のポリエステル。

〔5〕 末端がヒドロキシル基またはカルボキシル基である〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のポリエステル。

〔6〕 分子内に一般式（I）

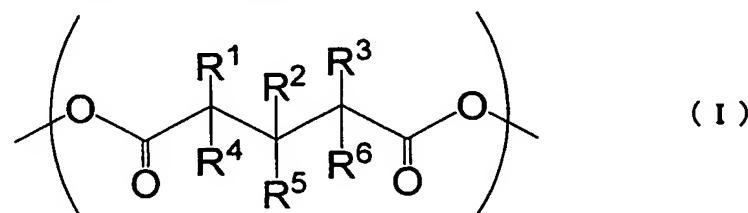


（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、それぞれ前記と同義である）で表される構造単位を有し、両末端にヒドロキシル基を有するポリエステルとイソシアネート化合物とを50～150℃で反応させることを特徴とする一般式（I）



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、それぞれ前記と同義である）で表される構造単位を有するポリウレタンの製造法。

〔7〕 分子内に一般式（I）



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、それぞれ前記と同義である）で表される構造単位を有するポリウレタン。

〔8〕 R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>が同一または異なって低級アルキルであり、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、

R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>が水素原子である〔7〕記載のポリウレタン。

〔9〕 R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>がともにエチルであり、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>が水素原子である〔7〕記載のポリウレタン。

〔10〕 重量平均分子量が10,000～3,000,000の範囲である〔7〕～〔9〕のいずれかに記載のポリウレタン。

〔11〕 末端に重合性二重結合を有する〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のポリエステル。

以下に本発明を詳細に説明する。

一般式（I）中の基の定義において、低級アルキルとしては、例えば、炭素数1～6の直鎖または分枝状のアルキルがあげられ、その具体例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル等があげられ、中でも炭素数1～3のアルキル（メチル、エチル、プロピル、イソプロピル）が好ましく、さらには、エチルがより好ましい。

本発明のポリエステルとしては、一般式（I）において、R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>が同一または異なって低級アルキルであり、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>が水素原子であるものが好ましく、さらには、R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>がエチルであり、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>が水素原子であるものがより好ましい。

本発明のポリエステルは、一般式（I）で表される構造単位に対応する分枝グルタル酸を含むジカルボン酸成分とジオールとを公知の方法（WO 98/41578号公報、特開平9-255767号公報等に記載の方法）に準じて、重縮合反応させることにより得ることができる。該ジカルボン酸成分の代わりに、ジカルボン酸ジエステル（ジメチルエステル、ジエチルエステル等）等を用いて、脱アルコールしながら重縮合をさせてもよい。また、本発明のポリエステルは、公知の方法〔新高分子実験学第3巻 高分子の合成・反応（2）、高分子学会編、共立出版（1996年）、81～83頁等〕に準じて、該ジカルボン酸成分と過剰のジオールとを反応させ、両末端がヒドロキシル基である化合物を合成し、その後、ジオールを留去しながら重縮合させることにより得ることもできる。

これらの重縮合反応の際に触媒を使用してもよく、該触媒としては、例えば、

カリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、スズ、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモン、アルミニウム、ハフニウム、鉄等の金属の酸化物および塩化物、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド等のアルキルチタネート、2-エチルヘキサン酸スズ、ジブチルスズジラウリレート等のスズ化合物、フッ化ホウ素、フッ化リン、フッ化スズ、フェニルホウ酸、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルホウ酸等の置換ホウ酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、またはそれらの塩(カリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、スズ、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモン等の金属塩やアンモニウム塩等)もしくはそれらのエステル(エチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イソデシルエステル、オクタデシルエステル、デシルエステル、ステアリルエステル、フェニルエステル等)等があげられ、該触媒は、本発明のポリエステル原料に対して、0.0001~3重量%となるように使用されるのが好ましい。

本発明のポリエステルの原料である分枝グルタル酸は、1つないし複数個の低級アルキル側鎖を有するグルタル酸を意味し、その好ましい具体例としては、2, 4-ジアルキルグルタル酸、3-アルキルグルタル酸、2, 3-ジアルキルグルタル酸等があげられ、中でも、2, 4-ジエチルグルタル酸がより好ましい。前記の分枝グルタル酸は、単独でまたは2種類以上混合して用いられる。

分枝グルタル酸は、対応するジオールから、公知の方法[油化学19巻、第12号、1087頁(1970年)、特開平6-72948号公報等]に準じて、製造することができる。

本発明のポリエステルの原料であるジカルボン酸成分は、分枝グルタル酸以外のジカルボン酸を含んでいてもよい。分枝グルタル酸以外のジカルボン酸を併用する場合、分枝グルタル酸の使用量は、ジカルボン酸の全使用中20モル%以上であるのが好ましく、さらには30モル%以上であるのがより好ましい。分枝グルタル酸の使用量が20モル%以上であると、得られるポリエステルの耐加水分解性がより優れ、さらに該ポリエステルの有機溶媒に対する溶解性がより優れる。

分枝グルタル酸以外のジカルボン酸としては、カルボキシル基を2つ有する化合物であれば特に限定されないが、好ましくは、炭素数3～22のジカルボン酸があげられ、その好ましい具体例としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、2,5-ジエチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、2,2,5,5-テトラメチルアジピン酸、ピメリン酸、3,3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,4-フェニレンジオキシジ酢酸、1,3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、ジ安息香酸、4,4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸等があげられる。前記のジカルボン酸は、単独でまたは2種類以上混合して用いられる。

また、本発明のポリエステルの原料として、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の3つ以上のカルボキシル基を有するカルボン酸を、生成するポリエステルの溶融成形が可能な範囲内で用いてもよい。

本発明のポリエステルの原料であるジオールとしては、ヒドロキシル基を2つ有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2-メチル-1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、

ール、1, 2-オクタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、5-メチル-1, 9-ノナンジオール、1, 12-ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-イソプロピル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、キシリレンジオール等のジオールがあげられる。前記のジオールは、単独でまたは2種類以上混合して用いられる。

また、本発明のポリエステルの原料として、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3つ以上のヒドロキシル基を有するアルコールを、生成するポリエステルの溶融成形が可能な範囲内で用いてもよい。

原料中のヒドロキシル基のモル数とカルボキシル基のモル数との比は、好ましくは0.5 : 1 ~ 2.5 : 1、より好ましくは0.6 : 1 ~ 2 : 1である。ヒドロキシル基のモル数がカルボキシル基のモル数以上になると、両末端がヒドロキシル基のポリエステルが多く、逆にカルボキシル基のモル数がヒドロキシル基のモル数以上になると、両末端がカルボキシル基のポリエステルが多く得られる。

重縮合反応は、好ましくは50 ~ 280℃、より好ましくは100 ~ 250℃で必要に応じて減圧下で行う。

本発明のポリエステルの数平均分子量は、300 ~ 1,000,000であるのが好ましく、500 ~ 200,000であるのがより好ましい。

本発明のポリエステルは、種々の用途に応じて、安定化剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、ガラス繊維、可塑剤、潤滑剤等の添加剤が添加されていてもよく、添加剤の使用量は、本発明のポリエステルに対して、0.001 ~ 5重量%であるのが好ましい。

本発明のポリエステルは、例えば、射出成形、ブロー成形、押し出し成形、圧縮成形、延伸、真空成形等により成形することができる。また、本発明のポ



リエステルは、有機溶媒（アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物やジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、クロロホルム等）に溶解して加工することもできる。

本発明のポリエステルは、種々の形態の成形体にすることができ、公知の方法（プラスチック加工技術便覧、日本工業新聞社 1969年等）に準じて、例えば、シート、フィルム、繊維等に成形することも可能である。

本発明のポリエステルは、各種の成形材料、生分解性材料、塗料、接着剤、ポリウレタン、ポリエステルエラストマー、重合性オリゴマー等の原料、エポキシ樹脂の硬化剤等の用途に有用である。

本発明のポリエステルは、有機溶媒（有機溶媒としては、前記の有機溶媒等をあげることできる）に対する溶解性が高い。

本発明のポリエステルは、耐加水分解性、耐アルカリ性、耐酸性、耐候性等に優れている。

本発明のポリエステルを長期間の加水分解によりモノマーに解重合したものは、生分解性にも優れていることから、本発明のポリエステルは、生分解性ポリマーとしても有用である。

本発明のポリウレタンは、一般式（I）で表される構造単位を有する両末端がヒドロキシル基であるポリエステルとイソシアネート化合物とを公知の方法（WO 96/9334号公報等）に準じて、好ましくは50～150℃で反応させることにより製造することができる。ここで使用されるポリエステルとしては、数平均分子量が300～5,000であるものが好ましい。

また、ポリウレタンの原料に必要な応じて、鎖伸長剤を加えてもよく、該鎖伸長剤としては、プロピレンジアミン、イソホロンジアミン等の2つ以上のアミノ基を有する化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等の2つ以上のヒドロキシル基を有する化合物等があげられ、その使用量は、ポリウレタンの全原料中、0.5～10重量%であるのが好ましい。

イソシアネート化合物としては、2つ以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましく、その具体例としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメ

チレンジイソシアネート等があげられ、該イソシアネート化合物は、ポリウレタンの全原料中のヒドロキシル基の数に対して、イソシアネート基の数が0.9～1.2になるように使用されるのが好ましい。

本発明のポリウレタンの重量平均分子量は、10,000～3,000,000であるのが好ましく、50,000～1,000,000であるのがより好ましい。

本発明のポリウレタンは、耐加水分解性、耐アルカリ性、耐酸性、耐候性等に優れ、各種の成形材料、生分解性材料、塗料、接着剤、人工皮革等の用途に有用である。

次に、本発明の末端に重合性二重結合を有するポリエステルについて説明する。

本発明の末端に重合性二重結合（ここで、重合性二重結合を有する基としては、ビニル基が好ましい）を有するポリエステルは、①一般式（I）で表される構造単位を有する両末端がヒドロキシル基であるポリエステル（以下、重合物Aと表す）を重合性二重結合とカルボキシル基を有する化合物もしくはそのエステルと反応させることにより、②重合物Aを重合性二重結合とイソシアネート基を有する化合物と反応させることにより、③重合物Aを多官能イソシアネートと反応させて末端をイソシアネート基に変換させて、末端がイソシアネート基になった重合物Aを重合性二重結合とヒドロキシル基を有する化合物と反応させることにより、④重合物Aを、多官能イソシアネートと重合性二重結合およびヒドロキシル基を有する化合物とを反応させて末端をイソシアネート基に変換させたものと反応させることにより、⑤一般式（I）で表される構造単位を有する両末端がカルボキシル基であるポリエステル（以下、重合物Bと表す）を重合性二重結合とヒドロキシル基を有する化合物と反応させることにより、または⑥重合物Bを塩化チオニル等の塩化物と反応させて酸クロライドに変換させた後、重合性二重結合とヒドロキシル基を有する化合物と反応させること等により製造することができる。

ここで使用される一般式（I）で表される構造単位を有するポリエステルとしては、数平均分子量が300～10,000であるものが好ましい。

ここで使用される重合性二重結合とカルボキシル基を有する化合物もしくは

そのエステルとしては、特に制限はなく、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、2-アクリロイロキシエチルコハク酸等、それらの混合物等があげられる。

重合性二重結合とイソシアネート基を有する化合物としては、特に制限はなく、例えば、2-メタクリロイロキシエチルイソシアネート等があげられる。

多官能イソシアネートとしては、特に制限はなく、例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、リジントリイソシアネート、リジンジイソシアネート、m-またはp-フェレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等、それらの混合物等があげられる。

重合性二重結合とヒドロキシル基を有する化合物としては、特に制限はなく、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等があげられる。

ヒドロキシル基とカルボキシル基もしくはエステルとの反応においては、前記の本発明のポリエステルを製造する際の条件を使用することができるが、重合を避けるため、反応は150℃以下、好ましくは120℃以下の低温でかつ短時間で行うのが好ましく、また、触媒や重合禁止剤を使用するのが好ましい。必要に応じて、有機溶媒を使用することもできる。触媒としては先にあげた重縮合反応の際の触媒を使用することができる。また重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、ヒドロキノンモノペンチルエーテル、t-ブチルカテコール、フェノチアジン等があげられる。

ヒドロキシル基とイソシアネート基の反応においては、前記の本発明のポリウレタンを製造する際の条件を使用することができるが、重合を避けるため、反応は150℃以下、好ましくは120℃以下の低温でかつ短時間で行うことが好ましい。必要に応じて、オクチル酸スズ、ジブチルスズジラウレート等の金属塩、トリエチレンジアミン等の三級アミン等、公知のウレタン化触媒や上述した重合禁止剤を使用することができる。

重合物Bを塩化チオニル等の塩化物と反応させて酸クロライドへ変換する反応は公知の方法[第4版実験化学講座22、日本化学会編、丸善(1992年)、115-127頁等]に準じて行うことができる。この際、必要に応じて、ピリジン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の触媒を使用することもできる。

本発明の末端に重合性二重結合を有するポリエステルは、紫外線または電子線硬化用のオリゴマー等として使用可能であり、コーティング材、フォトリソ、ソルダーレジスト等の用途に有用である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例、比較例および参考例を示し、本発明をさらに詳しく説明する。

実施例中に示すポリエステルの酸価および水酸基価は、以下の方法により測定した。

酸価の測定方法：試料1～3gを300mlの三角フラスコに精秤し、50mlのエタノールに溶解後、フェノールフタレインを指示薬として0.1mol/Lの水酸化カリウムのエタノール溶液により中和滴定した。以下の式により酸価を求めた。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = X (\text{ml}) \times 0.1 \times 56.1 / Y (\text{g})$$

X：0.5mol/Lの水酸化カリウムのエタノール溶液の滴定量

Y：試料の重量

水酸基価の測定方法：試料1～3gを300mlの三角フラスコに精秤し、無水酢酸のピリジン溶液(9.8重量%)10mlを加えて100℃で1時間加熱した。加熱後、試料に水10mlとピリジン10mlを加え、100℃で10分間加熱した。試料を冷却後、ブタノール10mlを加えクレゾールレッドとチモールブルーの混合液(重量比 1：3)を指示薬として、0.5mol/Lの水酸化カリウムのエタノール溶液により中和滴定した。試料を入れない

以外は上記と同様の操作を行い、中和に要した  $0.5 \text{ mol/L}$  の水酸化カリウムのエタノール溶液の滴定量をブランク試験の滴定量とした。以下の式により水酸基価を求めた。

$$\text{水酸基価 (mg KOH/g)} = \{X (\text{ml}) - Y (\text{ml})\} \times 0.5 \times 56.1 / Z (\text{g})$$

X : ブランク試験での滴定量

Y : 試料を入れた場合の滴定量

Z : 試料の重量

#### 参考例 1 2, 4-ジエチルグルタル酸の合成

2, 4-ジエチルー 1, 5-ペンタンジオール (商品名: キョーワジオール PD-9、協和発酵工業株式会社製、純度 93.9%) 160.3 g、水酸化カリウム (純度 86%) 156.6 g および炭素数 12 のパラフィン混合物 (商品名: キョーワゾール C1200-H、協和発酵工業株式会社製) 102.2 g を、還流器、圧力コントロール弁および温度コントロール可能な電熱炉を備えた 1 L ニッケル製オートクレーブに仕込み、1 MPa 下で加熱攪拌した。発生する水素ガスをガスメーターで測定し、反応の進行を追跡した。230°C 付近よりガスの発生が確認され、さらに、250~270°C に保って反応を続けた。250°C に達してから、3.5 時間後までに 89.4 L の水素が発生した。さらに 30 分間反応を続けたが、その間、水素ガスは 0.8 L 発生し、水素発生量は理論量と一致し、反応率は 100% であった。反応後、2, 4-ジエチルグルタル酸二カリウムを含む反応液を水に溶解させ、さらに硫酸を加え、粗 2, 4-ジエチルグルタル酸を得た。この粗 2, 4-ジエチルグルタル酸を水洗し、n-ヘキサンで晶析し、ろ過後、2, 4-ジエチルグルタル酸 142.5 g (白色結晶) を得た。得られた 2, 4-ジエチルグルタル酸の純度は 98.3% (酸価より算出) であった (収率 79.1%)。

#### 実施例 1 2, 4-ジエチルグルタル酸と 2, 4-ジエチルー 1, 5-ペンタンジオールを原料とした両末端ヒドロキシル基のポリエステル (ポリエステルポリオール) の合成

フラスコ中に 2, 4-ジエチルグルタル酸 5.0 mol (941 g) と 2, 4-ジエチルー 1, 5-ペンタンジオール 8.0 mol (1282 g) を仕込

み、200～220℃、窒素雰囲気下で攪拌、混合した。生成水を除去しながら、酸価が5 mg KOH/g以下になった時点で徐々に減圧し、最終的に0.4～0.65 kPaにした。さらに220℃として、酸価が1.0 mg KOH/g以下でかつ水酸基価が55.0 mg KOH/gになった時点で攪拌を止め、容器に回収した後に室温まで冷却し、目的のポリエステルポリオールを得た。最終的に得られたポリエステルの酸価は0.9 mg KOH/gであり、数平均分子量は約2,000であった。

実施例2 2,4-ジエチルグルタル酸と2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオールを原料とした両末端カルボキシル基のポリエステルの合成

フラスコ中に2,4-ジエチルグルタル酸3.0 mol (565 g)と2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール2.0 mol (321 g)を仕込み、200～220℃、窒素雰囲気下で攪拌、混合した。生成水を除去しながら、反応を進め、酸価が139.5 mg KOH/gになった時点で反応を終了した。最終的に得られたポリエステルの酸価は139.5 mg KOH/gであり、数平均分子量は約800であった。

実施例3 2,4-ジエチルグルタル酸と2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオールを原料とした両末端ヒドロキシル基のポリエステル（ポリエステルポリオール）の合成

フラスコ中に2,4-ジエチルグルタル酸5.0 mol (941 g)と2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール8.0 mol (1282 g)を仕込み、200～220℃、窒素雰囲気下で攪拌、混合した。生成水を除去しながら、酸価が5 mg KOH/g以下になった時点で触媒としてチタンテトラブトキシドを0.1重量%を加えた後、徐々に減圧し、最終的に0.13～0.013 kPaにした。さらに240℃として、水酸基価が23.2 mg KOH/gになった時点で攪拌を止め、容器に回収した後に室温まで冷却し、目的のポリエステルを得た。得られたポリエステルの重量平均分子量は12,000、数平均分子量は約5,000であった。

ポリエステルおよびポリウレタンの数平均分子量、重量平均分子量は、以下の分析条件により、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。  
(分子量測定法)

カラム：TSK gel Super HM-H、TSK gel Super HM-M（2本）[いずれも東ソー（株）製]を直列につなげて使用した。

移動相：テトラヒドロフラン 流量：0.5 ml / 分

内部標準物質：ポリスチレン

カラム温度：40℃

比較例 1 アジピン酸と2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオールを原料とした両末端ヒドロキシ基のポリエステル（ポリエステルポリオール）の合成

フラスコ中にアジピン酸5.0 mol (730 g)と2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール7.5 mol (1202 g)を仕込み、200～220℃、窒素雰囲気下で攪拌、混合した。生成水を除去しながら、酸価が5 mg KOH / g 以下になった時点で徐々に減圧し、最終的に0.4～0.65 kPaにした。さらに220℃として、酸価が0.2 mg KOH / g 以下でかつ水酸基価が56.0 mg KOH / g になった時点で攪拌を止め、容器に回収した後に室温まで冷却し、目的のポリエステルを得た。最終的に得られたポリエステルの酸価は0.2 mg KOH / g であり、数平均分子量は約2,000であった。

比較例 2 アジピン酸と2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオールを原料とした両末端カルボキシ基のポリエステルの合成

フラスコ中にアジピン酸3.0 mol (438 g)と2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール2.0 mol (321 g)を仕込み、200～220℃、窒素雰囲気下で攪拌、混合した。生成水を除去しながら、反応を進め、酸価が169.0 mg KOH / g になった時点で反応を終了した。最終的に得られたポリエステルの酸価は169.0 mg KOH / g であり、数平均分子量は約800であった。

試験例 1

実施例1、2および比較例1、2で得られたポリエステル2 gおよび蒸留水5 gを密閉容器に仕込み、100℃の恒温庫にて所定期間放置した。試験後、約100 mlのテトラヒドロフランを加えて均一溶液として、試料の酸価測定を行い、試験前後の変化を調べた。結果を表-1に示す。

表－１：耐加水分解性試験（酸価〔mg KOH/g〕の変化）

試験サンプル 試験期間	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
試験前	0.9	139.5	0.2	169.0
1週間	1.1	150.0	2.2	280.0
2週間	1.2	167.0	24.0	303.0

表－１より本発明のポリエステルは、酸価の上昇が少なく、耐加水分解性に優れていることがわかる。

#### 実施例 4 および比較例 3 ポリウレタンの合成

実施例 1 または比較例 1 で得られたポリエステルと 1, 4-ブタンジオールとを混合し、120℃に加熱した。この混合液に、別の容器で予め、120℃に加熱した 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを混合して、120℃で約 3 分間、熔融重合を行った。得られた重合物を 80℃で 3 日間、熟成することにより、目的のポリウレタンを合成した。原料の仕込み量、重量平均分子量は、表－２に示す通りである。

#### 試験例 2

実施例 4 および比較例 3 で得られたポリウレタン 2 g および蒸留水 5 g を密閉容器に仕込み、100℃の恒温庫にて所定期間放置した。試験後、容器よりポリウレタンを取り出し、重量平均分子量測定（前記の分析条件により測定）を行い、試験前後の変化を調べた。結果を表－２に示す。



表－２：耐加水分解性試験（重量平均分子量の変化）

			実施例 4	比較例 3
ポリウレタン の原料および 重量平均分子量  ( ) 内： 仕込み量 [重量部]	ポリエステル ポリオール		実施例 1 で 製造した ポリエステル ( 1 7 8 . 2 )	比較例 1 で 製造した ポリエステル ( 1 7 9 . 8 )
	鎖伸長剤		1, 4-ブタンジオール ( 2 6 . 2 )	同左 ( 2 5 . 8 )
	ジイソシアネート		4, 4'-ジフェニル メタンジイソシアネート ( 9 5 . 6 )	同左  ( 9 4 . 3 )
	重量平均分子量		8 1, 0 0 0	9 2, 0 0 0
耐加水分解性 試験後の 重量平均分子量	試験 期間	1 週間	7 9, 0 0 0	6 1, 0 0 0
		2 週間	7 8, 0 0 0	2 9, 0 0 0

表－２より本発明のポリウレタンは、試験後の重量平均分子量の低下が小さく、耐加水分解性に優れていることがわかる。

#### 実施例 5 末端に重合性二重結合を有するポリエステルの合成

フラスコ中に 2,4-ジエチルグルタル酸 5.0 mol (941 g) と 2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール 7.5 mol (1202 g) を仕込み、200～220℃、窒素雰囲気下で攪拌、混合した。生成水を除去しながら、酸価が 5 mg KOH/g 以下になった時点で徐々に減圧し、最終的に 0.4～0.65 kPa にした。さらに 220℃として、酸価が 1.0 mg KOH/g 以下でかつ水酸基価が 108.3 mg KOH/g になった時点で攪拌を止め、容器に回収した後に室温まで冷却し、両末端がヒドロキシル基であるポリエステルを得た。最終的に得られたポリエステルの酸価は 0.6 mg KOH/g であり、数平均分子量は約 1,030 であった。得られた両末端がヒドロキシル基であるポリエステル 0.39 mol (403 g) と 2,4-トリレンジイソシアネート 0.56 mol (98 g)、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.3 g (0.06 重量%) およびオクチル酸スズ 0.13 g (0.02 重量%) をフラスコ中に仕込み、窒素気流下、最高反応温度 80℃で約 4 時間反応させ、次いで 2-ヒドロキシエチルアクリレート 0.32 mol (37 g) を加え、最高温度 66℃で約 3 時間反応させた。残存するイソシアネート基はほとんど

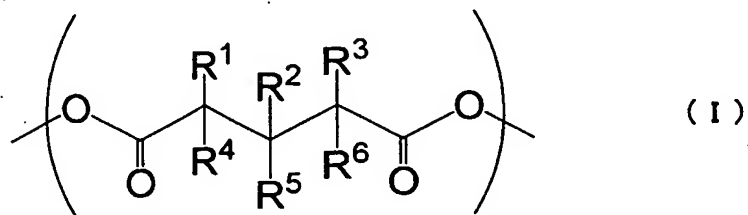
なく、目的の末端に重合性二重結合を有するポリエステルを得た。得られたポリエステルの重量平均分子量は 6, 275、数平均分子量は 3, 260 であった。

#### 産業上の利用可能性

本発明により、耐加水分解性に優れるポリエステルおよびポリウレタンが提供される。

## 請求の範囲

## 1. 分子内に一般式 (I)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、同一または異なって水素原子または低級アルキルを表すが、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ のうち少なくとも1つは低級アルキルである) で表される構造単位を有するポリエステル。

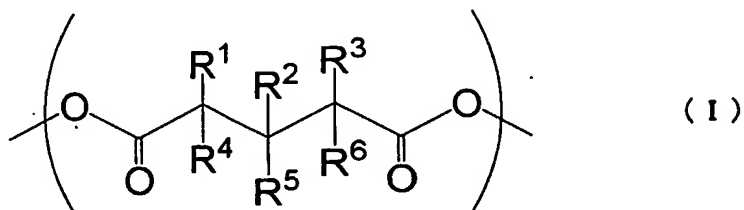
2.  $R^1$ および $R^3$ が同一または異なって低級アルキルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子である請求の範囲1記載のポリエステル。

3.  $R^1$ および $R^3$ がともにエチルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子である請求の範囲1記載のポリエステル。

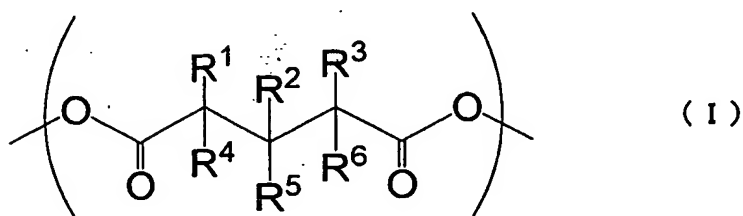
4. 数平均分子量が300～1,000,000の範囲である請求の範囲1～3のいずれかに記載のポリエステル。

5. 末端がヒドロキシル基またはカルボキシル基である請求の範囲1～4のいずれかに記載のポリエステル。

## 6. 分子内に一般式 (I)

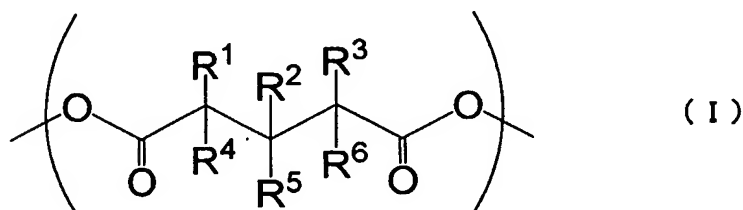


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ前記と同義である) で表される構造単位を有し、両末端にヒドロキシル基を有するポリエステルとイソシアネート化合物とを50～150℃で反応させることを特徴とする一般式 (I)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ前記と同義である)  
で表される構造単位を有するポリウレタンの製造法。

7. 分子内に一般式 (I)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ前記と同義である)  
で表される構造単位を有するポリウレタン。

8.  $R^1$ および $R^3$ が同一または異なって低級アルキルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子である請求の範囲7記載のポリウレタン。

9.  $R^1$ および $R^3$ がともにエチルであり、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が水素原子である請求の範囲7記載のポリウレタン。

10. 重量平均分子量が10,000～3,000,000の範囲である請求の範囲7～9のいずれかに記載のポリウレタン。

11. 末端に重合性二重結合を有する請求の範囲1～4のいずれかに記載のポリエステル。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/00874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/16, C08G18/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-130377 A (Kuraray Co., Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), Column 1, lines 2 to 8; column 4, lines 41 to 43 (Family: none)	1, 4-7, 10 2, 3, 8, 9, 11
A		

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
24 February, 2003 (24.02.03)

Date of mailing of the international search report  
11 March, 2003 (11.03.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08G 63/16, C08G 18/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08G 63/00- 63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X  A	JP 10-130377 A (株式会社クラレ) 1998. 05. 19、第1欄第2-8行、第4欄第41-43行 (ファミリーなし)	1、4-7、 10 2、3、8、 9、11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
24. 02. 03

国際調査報告の発送日  
11.03.03

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
森川 聡



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456